UEBER

MEKONSÄURE

UND EINIGE DERIVATE DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT LEIPZIG

VORGELEGT

VON

ERNST MENNEL.

LEIPZIG,
DRUCK VON METZGER & WITTIG.
1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545804_0020

Im Anschluss an die jüngsten Untersuchungen der Pyromekon- und Komensäure habe ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Ost die Mekonsäure von Neuem studirt, welche durch die Arbeiten Liebig's[1]) und Anderer wiederholt das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen hat.

Zunächst war die Frage nach der Basicität der Säure von Wichtigkeit. Liebig hat drei Reihen von Salzen der Mekonsäure mit einem, zwei und drei Atomen Metall dargestellt. Diese letzteren Salze fasste er als neutrale Verbindungen auf und schrieb in Folge dessen der Säure Tribasicität zu. Entsprechend den beiden Arten von sauren Salzen wurden auch die Mono- und Diäthermekonsäure erhalten, vergeblich aber bemühten sich How[2]) und Andere, einen Triäthyläther zu gewinnen.

Auch durch sehr lange andauernde Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Mekonsäure und Alkohol bildet sich nur der Diäthyläther. Diese auffallende Thatsache führte zu der Vermuthung, dass die Mekonsäure nur zweibasisch sei, und dass das dritte durch Metall vertretbare Wasserstoffatom nicht einem Carboxyl angehöre.

Welche Auffassung die richtige ist, hoffte ich durch Untersuchungen der Aether der Mekonsäure zu entscheiden. Es wurden deshalb Versuche in dieser Richtung angestellt, wonach die schon früher gemachte Annahme, dass die Mekonsäure eine zweibasische Oxysäure sei, sich bestätigt hat.

Bei der bekannten Eigenschaft der Mekonsäure, sehr leicht Kohlensäure abzugeben, konnte es natürlich nicht ausbleiben, dass ich bei vorliegenden Untersuchungen auch Ab-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **7**, 237 u. **26**, 113.
[2]) Das. **83**, 350 ff.

kömmlinge der um die Bestandttheile eines Molecüls Kohlensäure ärmeren Komensäure erhielt.

Zur Reindarstellung der Säure verfuhr ich nach der von How gegebenen Vorschrift. Die rohe Mekonsäure wurde aus verdünnter Salzsäure (am besten 1 : 3) umkrystallisirt, in das Ammonsalz, welches sehr leicht rein zu erhalten ist, übergeführt, und daraus mit reiner Salzsäure abgeschieden. Es gelang mir auf diese Weise bei sorgfältigem Arbeiten eine Ausbeute von bis zu 40 pCt. reiner Säure zu erzielen, ein Erfolg, der für die Güte des Rohmaterials spricht, welches ich der Freundlichkeit der Herren T. und H. Smith & Co. in Edingburgh verdanke.

Die nach dem angegebenen Verfahren gereinigte Säure hatte nur noch eine ganz schwach bräunliche Färbung.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Mekonsäure und Alkohol erhielt How stets ein Gemenge von Mono- und Diäthersäure, zu welchen nach seiner Angabe unter Umständen noch ein gepaarter saurer Aether der Mekonsäure

$$C_5HO_2\begin{cases}COOH\\COOH\\OH\end{cases} . C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\ ^{1})\\COOH\\OH\end{cases}$$ hinzukam.

Da es ziemlich schwierig und zeitraubend ist, die einzelnen Substanzen daraus zu isoliren, so suchte ich zuerst nach bequemen Methoden die Mono- und Diäthermekonsäure rein darzustellen.

Das folgende Verfahren führte rasch und sicher zum Ziele.

Monoäthyläther der Mekonsäure: $C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOH\\OH\end{cases}$.

Leitet man in feingepulverte und bei 120° vollständig entwässerte Mekonsäure, die mit der doppelten Menge absolutem Alkohol übergossen ist, unter Erwärmen im Wasserbade einen Strom trockner Salzsäure, so beginnt in der anfangs eingetretenen Lösung bald eine krystallinische Aus-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **83**, 368.

scheidung. In diesem Momente wird die Operation unterbrochen, und der stark rauchende Retorteninhalt noch warm in ein Schale gegossen. Beim Erkalten gesteht das Ganze zu einem dicken Brei. Derselbe wird abfiltrirt, abgepresst und dann abermals in wenig kaltem Alkohol zur möglichsten Entfernung der Salzsäure suspendirt. Nach öfterem Abpressen lässt man die Substanz einige Zeit an der Luft oder besser im Exsiccator über Aetzkalk stehen, um auch die letzten Spuren der Salzsäure zu vertreiben, da dieselbe, wie ich gefunden habe, beim weiteren Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol eine partielle Ueberführung des Monoäthers in die Diäthersäure bewirken kann. Der auf diese Weise säurefrei erhaltene Aether wird nun aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, um ihn von etwa gebildeter Diäthersäure zu reinigen. Aus heissem Wasser krystallisirt er dann ganz rein in ziemlich grossen farblosen Nadeln.

Den Schmelzpunkt des reinen Körpers fand ich entgegen der Angabe von How nicht bei 158—159°, sondern bei 179°. Um mich von der Reinheit meines Aethers zu überzeugen, analysirte ich sowohl den freien Aether als auch das saure Silbersalz desselben.

Analyse der freien Aethersäure:

I. 0,2261 Grm. Subst. gaben 0,3909 Grm. CO_2 (0,1066 Grm. C) und 0,0764 Grm. H_2O (0,0085 Grm. H).

II. 0,2338 Grm. Subst. gaben 0,4050 Grm. CO_2 (0,1105 Grm. C) und 0,0790 Grm. H_2O (0,0088 Grm. H).

	Berechnet für $C_9H_8O_7$.		Gefunden.	
			I.	II.
C_9	= 108	= 47,36 %	47,14 %	47,26 %
H_8	= 8	= 3,50 „	3,76 „	3,76 „
O_7	= 112	= 49,14 „	—	—
	228	100,00		

Durch Fällen der wässerigen Lösung des Aethers mit salpetersaurem Silber und Umkrystallisiren des Niederschlags aus heissem Wasser wurde das saure Silbersalz in weissen Nadeln erhalten.

Die bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz gab folgenden Silbergehalt:

0,3378 Grm. Subst. gaben 0,1440 Grm. AgCl = 0,1084 Grm. Ag.

Berechnet.	Gefunden.
Ag = 32,23 %	32,09 %

Das Salz krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser.

0,1500 Grm. lufttr. Subst. verloren bei 100° 0,0078 Grm.

Berechnet.	Gefunden.
H_2O = 5,1 %	5,2 %

Diese Resultate stimmen mit den von How gefundenen vollkommen überein. How's Silbersalz musste rein sein, da nur der Monoäther mit salpetersaurem Silber ohne Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag giebt. Sowohl Mekonsäure selbst als auch Diäthermekonsäure werden nur in neutraler Lösung durch Silber gefällt.

Dass seine Analyse des freien Aethers richtige Resultate gab, lässt sich dadurch erklären, dass vielleicht geringe Mengen Diäthermekonsäure und unveränderte Mekonsäure die Substanz verunreinigten. Dass Letztere noch vorhanden war, wird dadurch wahrscheinlich, dass How nie die Säure entwässerte, auch keinen absoluten Alkohol anwandte. Ausserdem giebt er selbst an, stets einen unkrystallinischen mit Mekonsäure gepaarten sauren Aether ($C_9H_8O_7 . C_7H_4O_7$) erhalten zu haben, der doch wohl nichts anderes war, als ein Gemenge der beiden Substanzen.

Ich habe, als ich den zuerst ausgeschiedenen unreinen Aether nach der Angabe von How nur einmal aus Wasser umkrystallisirte, einen Körper erhalten, welcher bei 160° schmolz. Die mit dieser Substanz, sowie mit dem ganz reinen Monoäther ausgeführten, weiter unten zu erwähnenden Reactionen gaben die gleichen Resultate. Der reine Monoäther krystallisirt sowohl aus Wasser, wie aus Alkohol wasserfrei. Die übrigen von How über den Körper gemachten Angaben fand ich sämmtlich bestätigt.

Am besten gelingt es, die Verbindung darzustellen, wenn man mit nicht zu grossen Mengen arbeitet. Bei Anwendung von 50 Grm. Mekonsäure dauert die Reaction ohngefähr

eine halbe Stunde. Unter Umständen schied sich aus den ersten alkoholischen Mutterlaugen ein krystallinischer Körper aus, der, gereinigt, aus heissem Wasser in schönen langen Nadeln krystallisirte, welche constant bei 126,5—127° schmelzen. Analyse und Schmelzpunkt liessen sie als Komensäureäther erkennen.

0,2865 Grm. bei 100° getrocknete Substanz gaben 0,5470 Grm CO_2 (0,1492 Grm. C) und 0,1134 Grm. H_2O (0,0126 Grm. H).

Berechnet für $C_8H_8O_5$.			Gefunden.
C_8	= 96	= 52,17 %	52,07 %
H_8	= 8	= 4,35 „	4,39 „
O_5	= 80	= 43,48 „	—
	184	100,00	

Denselben Körper konnte ich auch aus den alkoholischen Mutterlaugen der Diäthermekonsäure isoliren. Es wird also die Mekonsäure schon in alkoholischer Lösung durch Salzsäure in Kohlensäure und Komensäure gespalten, welch letztere dann zugleich ätherificirt wird.

Diäthyläthermekonsäure: $C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\OH\end{cases}$.

Man erhält dieselbe sehr leicht auf folgende Weise:

Fein gepulverte und bei 120° vollständig entwässerte Mekonsäure wird in ohngefähr der doppelten Menge absolutem Alkohol suspendirt und unter Erwärmen im Wasserbade ein Strom trockener Salzsäure eingeleitet bis die zuerst gelöst gewesene, dann aber durch Bildung des Monoäthyläthers wieder fest gewordenen Masse abermals in Lösung gegangen ist. Das Ganze lässt man mehrere Stunden in der Salzsäureatmosphäre stehen und giesst dann die concentrirte syrupartige alkoholische Lösung in wenig kaltes Wasser, wobei sich der in dieser Flüssigkeit sehr schwer lösliche Diäthyläther sofort in kleinen Blättchen abscheidet, während etwa vorhandener Monoäther und Komensäureäther in Lösung bleiben. Die Diäthersäure wird in heissem Wasser gelöst unter Zusatz von etwas Thierkohle, um sie von dem immer anhaftenden Farbstoffe zu befreien, und heiss filtrirt.

Der Aether scheidet sich dann beim Erkalten sofort völlig farblos und chemisch rein ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 111,5°. (How gab ihn zu 110° an.) Aus etwas verdünnterer Lösung scheidet sich der Körper in langen Nadeln ab, welche mit $^1/_2$ Mol. H_2O krystallisiren. Die Blättchen sind wasserfrei.

0,2241 Grm. der lufttrocknen Nadeln verloren bei 100° 0,0083 Grm. an Gewicht.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_7 + {}^1/_2$ aq.	Gefunden.
H_2O = 3,40 %	3,70 %

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewandt 0,4700 Grm. Subst., erhalten 0,8870 Grm. CO_2 (0,2421 Grm. C) und 0,203 Grm. H_2O (0,0225 Grm. H).

Berechnet.			Gefunden.
C_{11}	= 132	= 51,56 %	51,50 %
H_{12}	= 12	= 4,69 „	4,78 „
O_7	= 112	= 43,85 „	—
	256	100,00	

Durch längeres Behandeln von Mekonsäure mit Alkohol und Salzsäure und bei Vermeidung jeglichen Wassers erhält man nur reine Diäthermekonsäure. Mehr als zwei Moleküle Aethyl treten nicht in die Verbindung ein.

Triäthyläther der Mekonsäure: $C_5HO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$.

Um den Triäthyläther darzustellen verfuhr ich nach folgender Methode:

Von der Idee ausgehend, dass die Diäthermekonsäure ihre sauren Eigenschaften ähnlich den Phenolen einem Hydroxyl verdanke, versuchte ich, wie bei diesen Körpern das Aethyl mit Hülfe eines Salzes einzuführen. Das verhältnissmässig sehr beständige Silbersalz jener eignet sich recht gut zu diesem Zwecke. Durch Behandeln mit Jodäthyl giebt dasselbe reinen Triäthylmekonsäureäther.

Diäthermekonsäure wurde in siedendem Wasser gelöst, und die berechnete Menge salpetersaures Silber (6,5 NO_3Ag

auf 10,0 Aethersäure) in wässeriger Lösung zugesetzt. Durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak wird das Silbersalz als schön gelb gefärbter voluminöser Niederschlag ausgefällt, der sich beim Erkalten vermehrt, ohne irgend krystallinisches Gefüge zu zeigen. Die Neutralisirung muss hierbei eine vollständige sein, da der Niederschlag sowohl in Salpetersäure als auch in Ammoniak leicht löslich ist. Besonders ein Ueberschuss von letzterer Flüssigkeit ist zu vermeiden, da es nie gelang aus einer ammoniakalischen Lösung das Salz durch Salpetersäure wieder abzuschneiden.

Der Niederschlag wurde nach dem völligen Erkalten in einem geschwärzten Trichter abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und unter Lichtabschluss über Schwefelsäure getrocknet. Auf diese Weise erhielt ich das diäthermekonsaure Silber als schön gelb gefärbtes Pulver. Dasselbe wurde völlig trocken mit Jodäthyl im Ueberschuss vier Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, und dann das unzersetzt gebliebene Jodäthyl abdestillirt. Der Aether wurde mit absolutem Alkohol dem Rückstand entzogen. Nach dem Einengen der Lösung schieden sich schöne lange Nadeln ab, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem und schliesslich aus verdünntem Alkohol in Form von schönen, grossen, etwas rissigen, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 61° erhalten wurden.

Um das Arbeiten mit dem immerhin ziemlich empfindlichen Silbersalz zu vermeiden, wurde auch versucht, den Aether aus dem Kalisalz darzustellen. Die alkoholische Lösung der Diäthermekonsäure wurde mit alkoholischem Kali in der berechneten Menge gefällt. Das Salz schied sich als ein gelber, voluminöser, dem Silbersalz ganz ähnlicher Niederschlag ab. Derselbe wurde abgesaugt, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Das schön gelbe trockene Pulver wurde nun ebenso wie das Silbersalz mit Jodäthyl behandelt, doch fand gar keine Einwirkung statt. Auch Behandlung mit Bromäthyl blieb ganz ohne Erfolg.

Analyse der erwähnten Prismen:

0,2910 Grm. trockne Substanz gaben 0,5855 Grm. CO_2 (0,1596 Grm. C) und 0,1490 Grm. H_2O (0,0165 Grm. H).

	Berechnet.		Gefunden.
C_{13}	= 156 =	54,93 %	54,85 %
H_{16}	= 16 =	5,63 „	5,67 „
O_7	= 112 =	39,44 „	—
	284	100,00	

Der Aether wird, in heissem verdünntem Weingeist gelöst, durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt, enthält also kein Hydroxyl mehr. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich, ebenso in Chloroform. In Wasser ist er nur äusserst schwer löslich, mit dieser Flüssigkeit kurze Zeit erhitzt, schmilzt er ohne sich zu lösen. Kocht man ihn aber einige Stunden damit, so geht ein Theil davon in Lösung. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit erst milchig trüb, nach einigen Stunden aber schiessen lange, vollkommen weisse Nadeln an. Sie geben mit Eisenchlorid keine rothe Färbung und schmelzen bei 61°, zeigen also das Verhalten der ursprünglichen Substanz.

Das Verhalten des Triäthyläthers gegen Eisenchlorid, sowie seine Bildungsweise stellen es ausser Zweifel, dass die Mekonsäure eine zweibasische Oxysäure ist, und dass ihre Zusammensetzung deshalb durch die Formel:

$$C_5 HO_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ OH \end{cases}$$

ausgedrückt wird.

Ist diese Annahme richtig, dann wird sich das eine Radical Aethyl, welches in das Hydroxyl eingeführt ist, verschieden von den beiden andern verhalten. Dass dieses wirklich der Fall ist, geht aus der Bildung der dem Monoäthyläther der Mekonsäure isomeren Aethylmekonsäure und deren Abkömmling, der Aethylkomensäure, hervor.

$$\text{Aethylmekonsäure: } C_5 HO_2 \begin{cases} COOH \\ COOH \\ OC_2 H_5 \end{cases} + H_2O.$$

Kocht man den Triäthyläther zwei Tage lang mit Wasser am Rückflusskühler, so geht er vollständig in Lösung,

und beim Erkalten bleibt die nun bräunlich gefärbte stark sauer reagirende Flüssigkeit klar. Erst nach starkem Eindampfen fällt ein Körper in undeutlichen Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Behandeln mit Thierkohle erhält man ihn in kleinen weissen Prismen, die zu warzenförmigen Aggregaten vereinigt sind.

Analyse:

0,3815 Grm. lufttrockne Subst. verloren bei 100° 0,0269 Grm. an Gewicht.

Berechnet für $C_9H_8O_7 + 1H_2O$.	Gefunden.
H_2O = 7,31 %	7,04 %

0,3607 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Subst. gaben 0,5764 Grm. CO_2 (0,1572 Grm. C) und 0,1400 Grm. H_2O (0,0155 Grm. H).

Berechnet.			Gefunden.
C_9	= 108	= 43,90 %	43,59 %
H_{10}	= 10	= 4,07 „	4,29 „
O_8	= 128	= 52,03 „	—
	246	100,00	

Aethylmekonsäure schmilzt bei 200° unter starker Gasentwickelung. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser, auch leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Sie giebt mit den meisten Metallsalzen keine Niederschläge, auch nicht auf Zusatz von Ammoniak; nur mit Kupfervitriol entsteht in neutraler Lösung eine hellgrüne Fällung, mit essigsaurem Blei schon in saurer eine weisse von

Aethylmekonsaurem Blei:

$$C_5HO_2\begin{cases}COO\\COO\\OC_2H_5\end{cases}Pb + 1^1/_2H_2O.$$

Setzt man zu einer heissen concentrirten wässerigen Lösung von Aethylmekonsäure essigsaures Blei, so scheidet sich sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag ab, der

sich beim Erkalten vermehrt, so dass ein dicker Brei entsteht. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man das Salz vollkommen rein in schönen weissen, seideglänzenden Nadeln.

Dasselbe verliert sowohl beim Erhitzen auf 100°, als auch beim Stehen über Schwefelsäure sein Krystallwasser.

I. 1,0198 Grm. lufttr. Subst. verloren über SO_4H_2 0,0608 Grm. an Gewicht.

II. 0,2775 Grm. lufttr. Subst. verloren bei 110° 0,0168 Grm.

Berechnet	Gefunden.	
für $C_9H_6O_7Pb + 1^1/_2$ aq.	I.	II.
H_2O = 5,87 %	5,96 %	6,05 %

Das Blei wurde als schwefelsaures Blei bestimmt.

0,5006 Grm. bei 110° getrockn. Subst. gaben 0,3485 Grm. SO_4Pb (0,2380 Grm. Pb).

Berechnet.	Gefunden.
Pb = 47,80 %	47,54 %

Das Salz hat also die oben angegebene Zusammensetzung und die Säure ist, wie vorauszusetzen war, zweibasisch.

Auch das Kalksalz wurde dargestellt durch Eintragen von kohlensaurem Kalk in die wässerige Lösung der freien Säure bis zur Neutralisation. Es konnte aber nicht in geeigneter Form erhalten werden, weshalb von der Analyse abgesehen wurde.

Aethylkomensäure: $C_5H_2O_2\begin{cases}COOH\\OC_2H_5\end{cases}$.

Diese dem Komensäureäther $C_5H_2O_2\begin{cases}COOC_2H_5\\OH\end{cases}$ isomere Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten:

Eine kleine Portion trockene Aethylmekonsäure wurde in einem ebenfalls trockenen Probirröhrchen über der gewöhnlichen Flamme eines Bunsen'schen Brenners bis zum Schmelzen erhitzt. Eine beträchtliche Menge Gas entweicht, und die Substanz färbt sich unter theilweiser Verkohlung dunkel. Das entweichende Gas erwies sich als Kohlensäure.

Der Inhalt des Röhrchens wurde nach dem Erkalten mit heissem Wasser aufgenommen und filtrirt. Beim Erkalten schieden sich bräunlich gefärbte Nadeln ab. Dieselben wurden unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt und nun als ziemlich lange, weisse Nadeln erhalten, die mit Eisenchlorid ebenfalls keine Färbung gaben.

Die lufttrockene Substanz verliert weder beim Stehen über SO_4H_2 noch beim Erhitzen auf 110° an Gewicht, enthält also kein Krystallwasser.

0,2468 Grm. über SO_4H_2 getrocknete Subst. gaben 0,4699 Grm CO_2 (0,1281 Grm. C) und 0,1025 Grm. H_2O (0,0114 Grm. H).

	Berechnet.	Gefunden.
C_8	= 96 = 52,17 %	51,91 %
H_8	= 8 = 4,35 „	4,62 „
O_5	= 80 = 43,48 „	—
	184 100,00	

Die Aethylkomensäure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, ebenso in Alkohol. Sie schmilzt bei 239—240°. Ihr neutrales Ammonsalz gibt mit den meisten Metallsalzlösungen keine Fällung. Nur das Silbersalz macht eine Ausnahme.

Aethylkomensaures Silber:

$$C_5H_2O_2\begin{cases}COOAg\\OC_2H_5\end{cases} + 2^1/_2H_2O.$$

Versetzt man eine heiss gesättigte, wässerige Lösung des Ammonsalzes mit salpetersaurem Silber, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln ab. Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Verbindung besteht aus weissen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten nadelförmigen Krystallen. Dieselben sind im trockenen Zustande sehr beständig, die Lösung dagegen zersetzt sich beim Eindampfen.

0,2176 Grm. der lufttrocknen Substanz wurden auf 110° erhitzt und verloren 0,0286 Grm. an Gewicht.

Berechnet. für $C_8H_7O_5Ag + 2^1/_2$ aq.	Gefunden.
H_2O = 13,39 %	13,14 %

0,1885 Grm. wasserfreie Subst. gaben 0,0929 Grm. AgCl (0,0699 Grm. Ag).

Berechnet.	Gefunden.
Ag = 37,11 %	37,08 %

Analog der Darstellung von Pyromekonsäure aus Mekonsäure versuchte ich auch die Aethylpyromekonsäure (Pyromekonsäureäther) aus der Aethylmekonsäure zu erhalten. Trockene Aethylmekonsäure wurde in einer kleinen Retorte über freiem Feuer erhitzt. Unter starker Kohlensäureentwickelung schmolz sie, und bei einer Temperatur, die wenig über dem Schmelzpunkt der Aethylmekonsäure lag (ohngefähr bei 245°), ging ein schweres Oel über. In der Retorte blieb reine Kohle zurück.

Das Oel wurde über Schwefelsäure gestellt, erstarrte aber nicht, selbst nicht nach wochenlangem Stehen. Da die geringe Menge der Flüssigkeit zur Reinigung und Analyse nicht ausreichte, musste die Untersuchung dieser Substanz wegen Mangels an Material vorläufig unterlassen werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass man auf diesem Wege den bis jetzt vergeblich gesuchten Pyromekonsäureäther gewinnen kann.

Zur näheren Charakterisirung der Aethylkomensäure wurde die letztere mit Salzsäure behandelt. Aehnlich wie bei den Phenoläthern fand beim Kochen mit concentrirter Salzsäure keine Veränderung statt. Auch nach stundenlangem Behandeln mit dieser Säure schied sich beim Erkalten die unveränderte Substanz wieder ab und gab nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren keine Spur von rother Färbung mit Eisenchlorid.

Die Zersetzung gelingt erst durch mehrstündiges Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 120 — 130°. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich die Flamme durch entweichendes Chloräthyl grün umsäumt.

Der eingedampfte Röhreninhalt gibt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser eine sehr intensiv rothe Färbung mit Eisenchlorid. Ausser durch diese Reaktion wurde die Komensäure auch noch an ihrer charakteristischen Krystallform und an der ihres Ammonsalzes erkannt.

Als Aethylkomensäure mit Salzsäure einen ganzen Tag lang im Rohr auf 150° erhitzt wurde, war die Substanz fast gänzlich verkohlt und Komensäure kaum nachzuweisen. Demnach ist diese Säure doch nicht so resistent gegen Salzsäure, wie bisher immer angegeben wurde.

Einwirkung von Ammoniak auf Monoäthermekonsäure.

Monomekonaminsäure: $C_5HO_2\begin{cases}CONH_2\\COOH\\OH\end{cases}$.

How beschreibt in seiner schon früher citirten Arbeit über Mekonsäure auch eine Verbindung, die er Mekonaminsäure nennt, und ein Ammonsalz derselben. Beiden legt er höchst complicirte Formeln bei und lässt die Frage nach der Constitution dieser Körper offen.

Um die Richtigkeit seiner Angaben zu prüfen, und vielleicht einen Einblick in die Constitution dieser Verbindungen zu gewinnen, wurden seine Versuche wiederholt.

Reine Monoäthermekonsäure wurde in wenig heissem Wasser gelöst, und Ammoniak im Ueberschuss eingetragen Beim Erkalten scheidet sich ein gelber voluminöser Niederschlag ab, der das Ganze zu einem Brei gestehen lässt. Setzt man Ammoniak nur bis zur Neutralisation zu, so bleibt die Flüssigkeit auch nach dem völligen Erkalten klar, wahrscheinlich, weil hier nur ein leicht lösliches Salz des Monoäthers entstanden ist. Bringt man aber wenige Tropfen Ammoniak mehr hinzu, so bildet sich sehr schnell der dicke gelbe Brei. Das abfiltrirte, mit etwas verdünntem Alkohol ausgewaschene und abgepresste Salz wurde wieder in wenig heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz von reiner Salzsäure scheidet sich ein Niederschlag ab, der aus kleinen weissen, undeutlich ausgebildeten Nadeln besteht. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schied sich die Säure in Form von harten warzenförmigen Aggregaten ab, welche etwas bräunlich gefärbt waren.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht wurde der Körper analysirt.

0,3792 Grm. Subst. gaben bei 10° und 759 Mm. Bar. 20 Ccm. N.
0,4182 „ „ „ 0,5896 Grm. CO_2 und 0,1300 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_7H_7O_7N$.			Gefunden.
C_7	= 84 =	38,71 %	38,45 %
H_7	= 7 =	3,22 „	3,44 „
O_7	= 112 =	52,04 „	—
N	= 14 =	6,03 „	6,30 „
	217	100,00	

Die Formel $C_7H_7O_7N$ würde für eine Mekonaminsäure $C_5HO_2\begin{cases}CONH_2\\COOH\\OH\end{cases} + H_2O$ oder für ein saures Ammonsalz der Mekonsäure $C_5HO_2\begin{cases}COONH_4\\COOH\\OH\end{cases}$ sprechen. Das Verhalten der Verbindung rechtfertigt die erstere Annahme; denn sie entwickelt, wie How richtig angegeben hat, mit kalter Natronlauge übergossen kein Ammoniak. Erhitzt man aber nur ganz kurze Zeit mit dieser Flüssigkeit, so tritt deutlich der Ammoniakgeruch auf, und aus der Lösung des Natronsalzes scheidet Salzsäure die charakteristischen Blättchen der Mekonsäure ab.

Basisches mekonaminsaures Ammon.

$$C_5HO_2\begin{cases}CONH_2\\COONH_4\\ONH_4\end{cases}$$

Da es mir soweit geglückt war, die Säure rein darzustellen, unternahm ich auch die Untersuchung des Ammonsalzes, für welches How die unwahrscheinliche Formel:

$$9NH_4O.C_{88}H_{24}N_7O_{63} + 3HO$$ [1])

aufgestellt hat.

Das amorphe gelbe Salz wurde aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und nun in gelblich gefärbten Nädelchen erhalten, welche der Analyse unterworfen wurden. Die Substanz war an der Luft bis zum constanten Gewicht getrocknet.

[1]) Nach alter Schreibart.

I. 0,2852 Grm. Subst. gaben 0,1284 Grm. H_2O u. 0,3745 Grm. CO_2.
II. 0,1997 „ „ „ bei 21° u. 757 Mm. Bar. 31,3 Ccm. N.

Berechnet für $C_7H_{11}O_6N_3$.			Gefunden. I.	II.
C_7	= 84	= 36,05 %	35,79 %	—
H_{11}	= 11	= 4,72 „	4,97 „	—
N_3	= 42	= 18,02 „	—	17,77 %
O_6	= 96	= 41,21 „	—	—
	233	100,00		

Demnach ist das gelbe Salz das basische Ammonsalz der Monomekonaminsäure und ist nach der oben angegebenen Formel zusammengesetzt.

Bei der Verschiedenheit dieser Resultate von denen How's erschien es sehr wünschenswerth, noch einige Beleganalysen zu geben. Leider gelang es mir aber nicht mehr, die Substanz in derselben Reinheit zu erhalten. Meist schied sie sich nur in undeutlich krystallinischen Krusten ab.

Die Analysen ergaben dem entsprechend auch andere Resultate, die annähernd mit den von How gefundenen übereinstimmen.

I. 0,3698 Grm. Subst. gaben 0,5354 Grm. CO_2 u. 0,1116 Grm. H_2O.
II. 0,2599 „ „ „ 0,3785 „ „ „ 0,0788 „ „

Berechnet.		Gefunden. I.	II.
C	= 38,71 %	39,50 %	39,70 %
H	= 3,22 „	3,35 „	3,38 „

Da die Lösung des Ammonsalzes immer stark nach Ammoniak riecht, also das Salz leicht zersetzlich ist, wurde versucht die freie Säure aus einem anderen Salze darzustellen. Dieselben sind aber alle amorph und nicht in Krystallen zu erhalten. Nur vom Kupfersalz schied sich einmal eine ganz geringe Menge nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in schön ausgebildeten, hellgrünen, seideglänzenden Nadeln ab.

Dieselben wurden über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und im Tiegel verbrannt.

0,2816 Grm. Subst. gaben 0,0797 Grm. CuO.

Berechnet für $C_7H_3O_6NCu + 2$ aq.		Gefunden.
Cu	= 22,45 %	22,58 %

Leider war keine Wasserbestimmung vorausgegangen, und die Krystalle wieder zu erhalten gelang nicht, auch nicht beim Auflösen von Kupferoxyd in der wässerigen Lösung der Säure. Immer schied sich ein hellgrünes, amorphes, in heissem Wasser fast ganz unlösliches, jedenfalls basisches Salz ab.

Dampft man die wässerige Lösung des basischen Ammonsalzes auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich bei genügender Concentration weisse Nadeln ab, welche sich durch einmaliges Umkrystallisiren rein darstellen lassen. Auf Zusatz von Natronlauge zu der kalten wässerigen Lösung derselben entwickelt sich Ammoniak. Ich hielt den Körper daher für ein saures Ammonsalz der Aminsäure, und in der Hoffnung, daraus vielleicht die Säure rein erhalten zu können, wurde die wässerige Lösung mit Salzsäure zersetzt. Es fiel ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren ganz das Aussehen von Mekonsäure hatte. Eine Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives Resultat. Wasserbestimmung und Analyse liessen keinen Zweifel, dass der fragliche Körper wirklich Mekonsäure ist.

1,5600 Grm. lufttrockne Subst. verloren bei 120° 0,3283 Grm. an Gewicht.

Berechnet.	Gefunden.
21,26 % H_2O	21,05 %

0,2202 Grm. wasserfreie Substanz gaben 0,0453 Grm. H_2O und 0,3393 Grm. CO_2.

	Berechnet.		Gefunden.
C_7	= 84 =	42,00 %	42,00 %
H_4	= 4 =	2,00 „	2,27 „
O_7	= 112 =	56,00 „	—
	200	100,00	

Es wird demnach mekonaminsaures Ammoniak beim Eindampfen in mekonsaures Ammon verwandelt. In Folge dessen ist es auch sehr wahrscheinlich, dass die Mekonaminsäure schon beim Umkrystallisiren partiell zersetzt wird und ihr Amid gegen Hydroxyl austauscht. Diese theilweise Umwandlung würde den meist gefundenen Mehrgehalt an Kohlenstoff leicht erklären. Es wurde noch der Versuch gemacht eine salzsaure Verbindung der Aminsäure darzustellen. Zu

diesem Zwecke wurde der Körper in heisser concentrirter Salzsäure gelöst. Beim Erkalten schieden sich undeutlich krystallinische Massen ab, welche sich bei der qualitativen Prüfung sowohl chlor- wie stickstofffrei zeigten.

Durch Umkrystallisiren wurde die Substanz in Form von glänzenden Blättchen erhalten, welche als Mekonsäure zu erkennen nicht schwer fiel.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass der besprochene Körper eine wirkliche Aminsäure ist, wofür namentlich die leichte Rückbildung von Mekonsäure spricht. Von Interesse ist dabei der Umstand, dass sich die Verbindung so auffallend leicht, schon durch Zusatz von Ammoniak zu der wässerigen Lösung der Monoäthermekonsäure bildet.

Einwirkung von Brom auf Mekonsäure und ihre Aether.

How[1]) gibt an, dass durch Einwirkung von Brom auf Mekonsäure sich unter Wärmeentwickelung Kohlensäure abspalte und Bromkomensäure entstehe. Eine Brommekonsäure hat er nicht erhalten.

Durch beständiges Abkühlen und ganz langsames, tropfenweises Eintragen von Brom hoffte ich die Kohlensäureentwickelung zu vermeiden und ein Bromderivat der Mekonsäure zu gewinnen.

10 Grm. ganz fein gepulverte Mekonsäure wurden in 100 Grm. Eiswasser suspendirt, und die berechnete Menge (ein Molekül) Brom ganz langsam unter beständigem Umschütteln und Abkühlen eingetragen, so dass die Temperatur nie über 0° stieg. Nach und nach ging Alles unter geringer Gasentwickelung in Lösung, doch schied sich auch nach 24stündigem Stehen nichts aus. Die Lösung wurde nun im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es schieden sich lange, bräunliche quadratische Säulen aus, die sich als Bromkomensäure erwiesen. Später traten auch kleine glänzende Blättchen auf; ebenfalls Bromkomensäure mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **83**, 356.

Bromoxylbromkomensäure:

$$C_5 HBrO_2 \begin{cases} COOH \\ OBr \end{cases} + 3H_2O.$$

Bei Anwendung von nur 40 Grm. Wasser auf 10 Grm. Mekonsäure und 9 Grm. Brom (ein Molekül) löste sich bei derselben vorsichtigen Behandlung ebenfalls der grösste Theil unter schwacher Kohlensäureentwickelung auf, und aus der abfiltrirten Lösung schieden sich neben Blättchen von Bromkomensäure grosse gelbliche kompakte Krystalle ab. Dieselben wurden aus ganz wenig lauem Wasser umkrystallisirt und zeigten sich nun als sehr schön ausgebildete rhombische Tafeln.

Die durch Umkrystallisiren gereinigte Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Die Brombestimmungen wurden auf zweierlei Weise ausgeführt: einmal einfach durch Fällen der wässerigen stark mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat, das andere Mal durch Glühen der Substanz mit Aetzkalk. Beide Resultate stimmten überein.

1) 0,7195 Grm. Subst. gaben direct gefällt 0,5481 Grm. AgBr (0,3147 Grm. Br).

2) 0,6135 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,4649 Grm. AgBr (0,2671 Grm. Br).

3) 0,5170 Grm. Subst. gaben 0,1110 Grm. H_2O u. 0,3755 Grm. CO_2.

4) 0,3985 „ „ „ 0,0855 „ „ „ 0,2880 „ „

5) 0,4495 „ „ „ 0,0925 „ „ „ 0,3330 „ „

Berechnet für $C_6H_2Br_2O_5 + 3aq.$			Gefunden.				
			1.	2.	3.	4.	5.
C_6	= 72	= 19,56 %	—	—	19,8	19,7	19,6
H_8	= 8	= 2,17 „	—	—	2,34	2,38	2,29
Br_2	= 160	= 43,47 „	43,76	43,55	—	—	—
O_8	= 128	= 34,80 „	—	—	-	-	—
	368	100,00					

Diese Zahlen würden für eine Dibromkomensäure $C_5 Br_2 O_2 \begin{cases} COOH \\ OH \end{cases} + 3 H_2O$ stimmen, doch ergab schon eine ganz oberflächliche Untersuchung, dass es sich hier um eine solche Verbindung nicht handeln konnte.

Der Körper gibt mit Eisenchlorid keine rothe Färbung. Dieselbe tritt in der Kälte erst nach längerem Stehen, beim Erhitzen aber sofort auf, indem die Verbindung dabei zersetzt wird. Es entsteht Monobromkomensäure. Letztere erhält man auch durch Erhitzen der Verbindung für sich allein. Bei 105° entweicht viel Brom und Wasser, zuletzt etwas Bromwasserstoff. Diese lockere Bindung des einen Atoms Brom lässt natürlich die Annahme einer Dibromkomensäure nicht zu.

Auch eine Verbindung von Komensäure oder Bromkomensäure mit unterbromiger Säure ist denkbar. In diesem Falle darf man die charakteristische Reaktion auf unterbromige Säure erwarten, nämlich Bromentwickelung beim Uebergiessen des Körpers mit Bromwasserstoffsäure. Die Substanz zeigt aber dieses Verhalten nicht. Auch gab ein Versuch, die Verbindung aus Komensäure oder Bromkomensäure mit unterbromiger Säure zu erhalten, ein negatives Resultat.

Durch verschiedene Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure, Zinn und Eisessig, Zink und Salzsäure erhielt ich immer Bromkomensäure. Schon schweflige Säure wirkt in dieser Richtung reducirend. So kann man aus einer concentrirten wässerigen Lösung der Verbindung durch Einleiten von Schwefligsäuregas die Bromkomensäure quantitativ abscheiden.

Diese Reactionen machten es wahrscheinlich, dass die Substanz ein Derivat der Monobromkomensäure sei, und ich versuchte nun aus dieser Säure den Körper durch Behandlung mit Brom zu gewinnen.

Ebenso wie die Mekonsäure behandelte ich Bromkomensäure mit ein Molekül Brom und erhielt nach zwölfstündigem Stehenlassen die gewünschte Verbindung in sehr schönen, grossen und gut ausgebildeten Krystallen. Da dieselben weder eine Dibromkomensäure, noch eine Verbindung von Komen- oder Bromkomensäure mit unterbromiger Säure ist, bleibt nur noch die Annahme übrig, dass das zweite Bromatom in das Hydroxyl der Bromkomensäure eingetreten und eine Bromoxylverbindung entstanden ist, wie ja ähnliche

Verbindungen von Benedikt[1]) aus dem Phenol und seinen Homologen dargestellt worden sind.

Dafür spricht auch das Verschwinden der Eisenreaktion und die ungemein leichte Zersetzbarkeit der Verbindung. Ihre Zusammensetzung ist demnach durch die Formel:

$$C_5 HBrO_2 \begin{cases} COOH \\ OBr \end{cases} + 3\,H_2O$$

auszudrücken.[2])

Nachdem die Analyse ergeben hatte, dass zur Bildung der Verbindung zwei Moleküle Brom nöthig sind, wandte ich zu ihrer Darstellung folgendes Mengenverhältniss an:

10 Grm. Mekonsäure in 80 Grm. Wasser suspendirt wurden mit 18 Grm. Brom (2 Mol.) versetzt. Sorgsame Abkühlung, sowie sehr langsames Eintragen sind nicht nothwendig.

Auf diese Weise gelang es, den Körper stets sicher und gleich ganz rein zu erhalten. Dies ist von Wichtigkeit, da das Umkrystallisiren der Verbindung nur selten und blos in kleinen Mengen ohne Zersetzung gelingt. Grössere Portionen werden dabei stets in Bromkomensäure verwandelt.

Die Bromoxylbromkomensäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Chloroform, Aether und Benzol, Eine charakteristische Reaktion ihrer wässerigen Lösung ist folgende:

Chlorbarium allein gibt damit keinen Niederschlag. Auf Zusatz von wenig Ammoniak entsteht eine ganz schwache gelbe Fällung. Fügt man wenig Ammoniak hinzu, so färbt sich die Masse roth und bildet dann einen voluminösen Niederschlag von orangerother Farbe.

[1]) Ann. Chem. Pharm. **199**, 127.

[2]) Die leichte Reducirbarkeit der Bromoxylverbindungen durch schweflige Säure, welche dieselben mit den Chinonen theilen, scheint Benedikt bei seinem Bromoxyltribromphenol, $(C_6 H_2 Br_3)\,O\,Br$, nicht beobachtet zu haben. Ich erhielt auch durch Einleiten von Schwefligsäuregas in Wasser, welches fein gepulvertes Bromoxyltribromphenol suspendirt enthielt, ganz reines Tribromphenol. Zn und HCl wirken nach Benedikt ebenso.

Die Verbindung, trocken erhitzt, giebt leicht Brom ab. Ich versuchte den zurückbleibenden Körper zu isoliren, bekam aber immer Bromkomensäure, auch als ich die Erhitzung im Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom vornahm, um den Einfluss des gleichzeitig frei werdenden Wassers zu verhindern. Es bleibt ein weisser fester Körper zurück, der, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, sich wie Bromkomensäure verhält. Ein anderes, besseres Lösungsmittel zu finden gelang mir nicht.[1])

Bromoxylbromkomensäureäther:

$$C_5HBrO_2 \begin{cases} COOC_2H_5 \\ OBr \end{cases} + 2H_2O.$$

Derartige Bromoxylverbindungen gehören noch zu den Seltenheiten; es lag daher nahe zu versuchen, ob auch die Aether der Mekonsäure solche Körper zu bilden im Stande sind.

Bei diesen Versuchen wurde auf dieselbe Weise wie mit der Mekonsäure selbst verfahren.

10 Grm. der Monoäthermekonsäure wurden in 80 Grm. kalten Wassers suspendirt, und nach und nach 18 Grm. Brom (zwei Moleküle) eingetragen. Die Reaktion geht hier viel energischer vor sich als bei der Mekonsäure. Jeder Tropfen Brom zu der in Wasser fein vertheilten Aethersäure gebracht, verursacht Aufbrausen wie bei der Zersetzung eines kohlensauren Salzes durch stärkere Säuren. Nach dem Eintragen der berechneten Menge Brom ist Alles in Lösung gegangen, und nach kurzer Zeit, manchmal auch sofort, beginnt die Ausscheidung des neuen Produktes: kleine gelbliche Täfelchen, welche manchmal zu rundlichen Aggregaten vereinigt sind. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser war der Körper vollständig homogen und chemisch rein.

[1]) Bromoxylbromkomensäure konnte bis jetzt noch nicht direct aus Komensäure erhalten werden. Diese giebt stets nur Bromkomensäure, welche durch abermaliges Behandeln mit Brom erst in die gesuchte Verbindung übergeht.

Aus den Mutterlaugen scheiden sich nach längerem Stehen noch Nadeln aus, welche bei 140—141° schmelzen.

Ich versuchte die neue Bromverbindung über Schwefelsäure zu trocknen, dabei zersetzt sie sich jedoch. Das weisse Pulver färbt sich gelb, backt zusammen und zerfliesst endlich. Der Körper wurde daher zur Analyse nur an der Luft getrocknet. Das Brom wurde durch Glühen mit Aetzkalk bestimmt, die Verbrennung mit chromsaurem Blei ausgeführt.

1) 0,2368 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben 0,2335 Grm. AgBr (0,0994 Grm. Br).

2) 0,2353 Grm. Subst. gaben 0,0628 Grm. H_2O u. 0,2198 Grm. CO_2.

3) 0,3364 „ „ „ 0,0898 „ „ „ 0,3146 „ „

	Berechnet für $C_8H_6O_5Br_2 + aq.$			Gefunden.		
				1.	2.	3.
C_8	= 96	= 25,39 %		—	25,37	25,50
H_{10}	= 10	= 2,64 „		—	2,88	2,91
Br_2	= 160	= 42,32 „		41,98	—	—
O_7	= 112	= 29,65 „		—	—	—
	378	100,00				

Die Verbindung gibt wie die Bromoxylbromkomensäure mit Eisenchlorid keine rothe Färbung. Dieselbe tritt erst ein nach längerem Stehen mit Wasser, oder sofort beim Erhitzen, wodurch die ursprüngliche Substanz zersetzt wird.

Sie ist leicht löslich in lauem Wasser, Alkohol und Aether; aus letzterem kann sie umkrystallisirt werden. Beim Versuch sie aus Wasser umzukrystallisiren zersetzt sie sich. Sie zerfällt auch im trockenen Zustande nach langem Stehen in geschlossenen Gefässen. Oeffnet man ein solches nach mehreren Monaten, so raucht der Inhalt stark von gebildeter Bromwasserstoffsäure, gleichzeitig macht sich der süssliche Geruch nach Bromoform oder Bromäthyl bemerkbar und die ganze Masse ist feucht.

Der neue Körper ist analog der aus Mekonsäure mit Brom erhaltenen Verbindung als ein Bromoxylbromkomensäureäther: $C_5HBrO_2\begin{cases}COOC_2H_5\\OBr\end{cases}$ anzusehen, für welche Auffassung auch seine Zersetzungsprodukte sprechen.

Beim Erhitzen für sich oder mit Wasser geht dieser Aether über in eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche bei 140—141° schmilzt. Suspendirt man die fein gepulverte Substanz in Wasser und leitet Schwefligsäuregas ein, so verändert sich nach kurzer Zeit das Aussehen der Masse. Sie wird nach und nach krystallinisch, schneeweiss und glänzend. Durch Umkrystallisiren des Reduktionsproduktes aus Alkohol erhält man wieder die schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141°.

Sie sind in heissem Wasser löslich. Die Lösung reagirt ganz schwach sauer und färbt sich mit Eisenchlorid intensiv roth.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde analysirt.

1) 0,2263 Grm. Subst., mit Kalk geglüht, gaben 0,1630 Grm. AgBr (0,0694 Grm. Br).

2) 0,3331 Grm. Subst. gaben 0,0845 Grm. H_2O u. 0,4500 Grm. CO_2.

	Berechnet für $C_8H_7BrO_5$.		Gefunden.	
			1.	2.
C_8	= 96 =	36,50 %	—	36,83 %
H_7	= 7 =	2,66 „	—	2,82 „
Br	= 80 =	30,42 „	30,66 %	—
O_5	= 80 =	30,42 „	—	—
	263	100,00		

Diese Zahlen passen auf den Bromkomensäureäther. Um die Identität des gefundenenen Körpers mit diesem Aether darzuthun, wurde versucht, denselben aus Bromkomensäure direkt darzustellen.

Bei 120° getrocknete Bromkomensäure wurde mit etwa drei Theilen absolutem Alkohol übergossen, und unter Erwärmen im Wasserbade längere Zeit trockene Salzsäure eingeleitet. Nach kurzem Stehen schieden sich Nadeln ab. Diese wurden durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und dann aus heissem Wasser rein erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 204°. Durch diesen Schmelzpunkt, durch die Blaufärbung mit Eisenchlorid, die leichte Löslichkeit in heissem Alkohol und Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser wurde der Körper als Oxykomensäureäther[1]) erkannt.

[1]) Reibstein, Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 287.

Es gelingt also auf diesem Wege nicht, den Bromkomensäureäther darzustellen, da schon längeres Einleiten von Salzsäure in die erwärmte alkoholische Lösung der Bromkomensäure genügt, in derselben das Brom durch Hydroxyl zu ersetzen.

Ich versuchte nun den Aether aus dem Silbersalz der Bromkomensäure mit Jodäthyl darzustellen. Die heisse concentrirte wässerige Lösung der Bromkomensäure wurde mit der berechneten Menge salpetersaurem Silber versetzt. Es scheidet sich sofort ein schwacher krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Erkalten bedeutend vermehrt. Er besteht aus feinen glänzenden Nadeln, die sich im Lichte ein wenig schwärzen, ohne jedoch eine weitere Zersetzung zu erleiden.

Die in Salpetersäure gelöste Verbindung wurde mit Salzsäure gefällt.

0,5191 Grm. trockne Substanz gaben 0,2029 Grm. AgCl (0,1527 Grm. Ag).

	Berechnet.	Gefunden.
Ag	29,11 %	29,41 %

0,6746 Grm. lufttrockne Subst. verloren bei 100° 0,0160 Grm. an Gewicht.

	Berechnet.	Gefunden.
H_2O	2,42 %	2,37 %

Das Salz hat also die Zusammensetzung:

$$C_3HBrO_2 \begin{cases} COOAg \\ OH \end{cases} + {}^1/_2\, H_2O.$$

Dieses Salz wurde entwässert und mit Jodäthyl behandelt. Der alkoholische Auszug des Retorteninhalts schied beim Erkalten schöne weisse glänzende Nadeln ab. Sie schmolzen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 140—141°.

0,2897 Grm. getrocknete Subst. gaben, mit Kalk geglüht, 0,2077 Grm. AgBr = 0,0884 Grm. Br.

	Berechnet.	Gefunden.
Br	30,42 %	30,52 %

Die aus der ursprünglichen Bromverbindung durch schweflige Säure erhaltene Substanz ist also identisch mit

Monobromkomensäureäther, und der Körper, woraus sie entstanden, ist ebenfalls eine Bromoxylverbindung, und muss als Bromoxylbromkomensäureäther aufgefasst werden. Die Constitution des Körpers kann demnach durch folgende Formel ausgedrückt worden:

$$C_5 HBrO_2 \begin{cases} COOC_2 H_5 \\ OBr \end{cases} + 2 H_2 O.$$

Man erhält also durch Behandeln der Monoäthermekonsäure mit Brom eine ähnliche Verbindung wie aus der Mekonsäure selbst. Anders verhält sich gegen dieses Reagens die Diäthermekonsäure, sowie der Triäthyläther. Der Versuch sie zu bromiren blieb stets ohne Erfolg. Bei gleicher Behandlung der Diäthersäure trat weder Aufbrausen noch Lösung ein; ebensowenig wird der Triäthyläther durch Brom verändert.

Es scheint demnach, dass das Wasserstoffatom im Radikal der Mekonsäure: $(C_5 HO_2)'''$ nicht oder nur schwer substituirbar ist, und dass die Substitution im Hydroxyl nur dann eintritt, wenn gleichzeitig das eine Wasserstoffatom im Radikal der Komensäure $(C_5 H_2 O_2)''$ vertreten werden kann.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass die Mekonsäure eine zweibasische Oxysäure ist, wofür der Triäthyläther und seine Derivate, die Aethylmekon- und Aethylkomensäure den Beweis liefern. Das Hydroxyl der Mekonsäure ist dem Phenolhydroxyl vergleichbar. In Folge dessen ist das von Liebig als neutral bezeichnete Silbersalz analog dem sogenannten basisch salicylsauren Natron zusammengesetzt.

Die in wässeriger Lösung neutral reagirenden, bisher einfach saure Salze genannten Verbindungen sind wahre Neutralsalze der Mekonsäure.

Zum Schluss sei es mir noch gestattet, Herrn Dr. Ost und Herrn Prof. Dr. v. Meyer meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für das rege Interesse, welches sie dem Fortgange dieser Arbeit entgegenbrachten. Besonders aber fühle ich mich Herrn Dr. Ost für die Freundlichkeit verpflichtet, mit der er mir in bereitwilligster Weise das werthvolle Material überlassen hat.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium im November 1882.

Vita.

Ich, Ernst Mennel, wurde am 29. Januar 1856 in Prag geboren. Daselbst besuchte ich die Bürgerschule und das deutsche humanistische Gymnasium. Im October 1874 bezog ich mit dem Zeugniss der Reife versehen die Universität Jena und widmete mich dem Studium der Medicin. Nach abgelegten Tentamen physicum ging ich im October 1876 nach München, wo ich ein halbes Jahr als Einjährig-Freiwilliger diente. Michaelis 1877 verliess ich München, um in Würzburg das medicinische Studium fortzusetzen. Im selben Winter noch gab ich dasselbe jedoch auf und widmete mich der Chemie, welche Wissenschaft mich bis jetzt beschäftigte. Von Ostern 1878 an studirte ich hier in Leipzig.